

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-103409

(43)Date of publication of application : 30.04.1991

(51)Int.Cl.

C08F 20/20

C08F 4/50

C08F 4/52

(21)Application number : 01-240331

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 16.09.1989

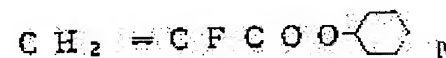
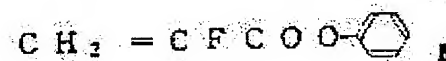
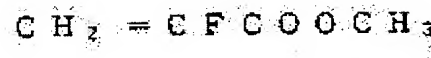
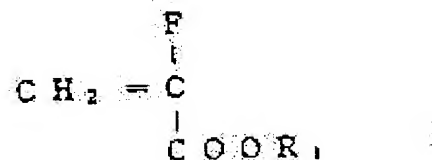
(72)Inventor : NARITA TADASHI  
HAGIWARA TOKIO  
INUKAI HIROSHI

## (54) PREPARATION OF POLY(ALPHA-FLUOROACRYLATE ESTER)

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject polymer having excellent heat resistance and flexibility, forming tough films having low refractive index and useful for water-repellent and oil-repellent oil, optical materials, coating materials, medical materials, etc., by anionically polymerizing an  $\alpha$ -fluoroacrylate ester.

CONSTITUTION: An  $\alpha$ -fluoroacrylate ester of formula I (R1 is alkyl, cycloalkyl, phenyl or F atom-containing fluoroalkyl) (e.g. a compound of formula II-V) is anionically polymerized preferably in the presence of an organic zinc or aluminum polymerization catalyst to provide the objective polymer.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-103409

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>C 08 F 20/20  
4/50  
4/52

識別記号

MMT

MFD

庁内整理番号

8620-4 J

8016-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)4月30日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリ(α-フルオロアクリル酸エステル)の製造方法

⑯ 特 願 平1-240331

⑰ 出 願 平1(1989)9月16日

⑱ 発 明 者 成 田 正 神奈川県横浜市港北区富士塚1-16-14

⑱ 発 明 者 萩 原 時 男 東京都墨田区亀沢2-11-12-717

⑱ 発 明 者 犬 飼 宏 大阪府高槻市宮田町3丁目15番1-408

⑲ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

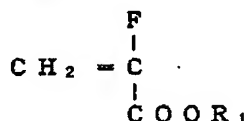
⑳ 代 理 人 弁理士 三枝 英二 外2名

## 明 細 書

発明の名称 ポリ(α-フルオロアクリル酸エステル)の製造方法

特許請求の範囲

① 一般式



(但し、R<sub>1</sub> は、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基又はFを1原子以上有するフルオロアルキル基を示す)

で示されるα-フルオロアクリル酸エステルをアニオン重合することを特徴とするポリ(α-フルオロアクリル酸エステル)の製造方法。

② 重合開始剤が有機亜鉛系または有機アルミニウム系であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のポリ(α-フルオロアクリル酸エステル)の製造方法。

③ 重合開始剤がアートコンプレックスであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のポリ(α-フルオロアクリル酸エステル)の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、α-フルオロアクリル酸エステルおよび/またはα-フルオロアクリル酸フルオロエステルをアニオン重合することにより重合体を製造する方法に関する。

従来よりα-フルオロアクリル酸のフルオロアルキルエステルおよびアルキルエステルの単独重合体および共重合体は、耐熱性に優れていること、フィルムが強靱であり、可撓性に優れていること、屈折率が低いことなどの特徴を生かして、光学繊維のクラッド材、光ディスク基盤用材料、撥水撥油材、医用材料などとしての用途が検討されている。

これら重合体の製造は、従来いずれもアゾビス

イソブチロニトリルなどの熱重合開始剤或いはベンゾインイソブチルエーテルなどの光重合開始剤を用いたラジカル重合により行われている。

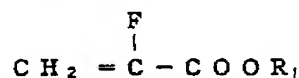
一方、例えばメチルメタクリレートなどの炭化水素(メタ)アクリル酸エステルは、ラジカル重合以外にも、 $n$ -ブチルリチウム( $n$ -BuLi)や $\text{PhMgBr}$ によりアニオン重合することが知られている。

しかしながら、これらの重合開始剤を $\alpha$ -フルオロアクリル酸エステルの重合反応に適用した場合には、該エステルがメチル $\alpha$ -フルオロアクリレートであっても重合しない。

本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、従来アニオン重合開始剤としては反応性が低いとされていた有機亜鉛系化合物、有機アルミニウム系化合物およびアートコンプレックスが、高い収率で $\alpha$ -フルオロアクリル酸エステルおよび/または $\alpha$ -フルオロアクリル酸フルオロエステルからポリマ

ーを生成することを見出した。

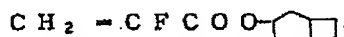
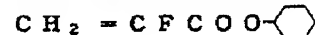
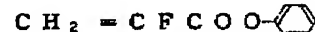
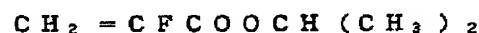
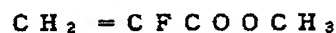
本発明で使用する $\alpha$ -フルオロアクリル酸エステルは、一般式



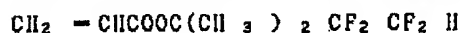
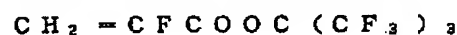
により表されるものである。

$\text{R}_1$  は、 $\text{C}_1 \sim 20$ の基であることが好ましく、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基又はFを1原子以上有するフルオロアルキル基であることがより好ましい。

$\alpha$ -フルオロアクリル酸エステルとしては、具体的に



などの炭化水素エステル、および

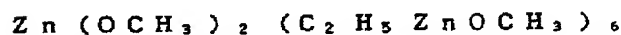


などのフルオロアルキルエステルが例示される。

これらの内でも、 $\text{CH}_2 = \text{CFCOOCH}_3$ および $\text{CH}_2 = \text{CFCOOCH}_2\text{CF}_3$ がより好ましい。

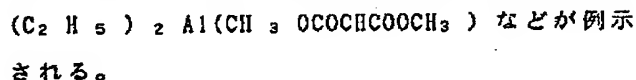
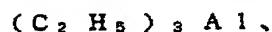
重合開始剤としては、有機亜鉛系化合物、有機アルミニウム系化合物またアートコンプレックスが好ましい。

有機亜鉛系重合開始剤としては、



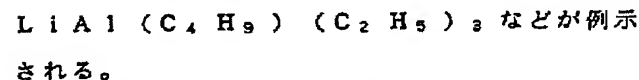
などが例示される。

有機アルミニウム系重合開始剤としては、



などが例示される。

アートコンプレックスとしては



などが例示される。

これら重合開始剤は、通常モノマーあたり0.01~10モル%程度、より好ましくは0.1~5モル%程度使用する。

これら重合開始剤は、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、ベンゼン、トルエンなどの希釈溶液として使用してもよい。

重合溶媒としては、ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素、ジメチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル化合物、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンのような脂肪族炭化水素などが例示される。これらは通常のアニオン重合の場合と同様に水分、酸素などを除去して使用する。

モノマーも、モレキュラシーブなどで脱水し、窒素置換により脱酸素して用いる。

重合は、完全に脱酸素および乾燥したガラスアンプル、攪拌機付きオートクレープなどを使用して行うことが好ましい。

重合温度は $-78^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましく、特に $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ が好ましい。温度が低過ぎる場合には、重合速度が遅くなり、高過ぎる場合には、副反応が多くなり、分子量が低下する。

重合の停止は、メタノール、エタノール、塩酸などのプロトン性溶媒の少なくとも1種を添加することにより、行なえば良い。

マーに存在したビニル水素(5.3～5.8 ppm)のピークが消失しており、新たに2.4～2.8 ppmにメチレン水素の吸収が現われた。

#### 実施例 2

開始剤を $\text{LiAl}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、モノマーを $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2\text{CF}_3$ (以下TFEFAとする)、溶媒をテトラヒドロフラン(以下THFとする)にそれぞれ変更する以外は実施例1と同様の手法で重合を行ない、収率11.6%でポリマーを得た。

このポリマーのGPCを測定したところ、平均分子量2万(ポリスチレン換算)であり、分子量分布はユニモーダルであった。

#### 実施例 3～7

次表に示す材料を使用して実施例1に準じて重合を行ない、それぞれポリマーを得た。

本発明方法により得られるポリマーは、撥水撥油剤、光学材料、塗料材料、医用材料などとして有用である。

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

#### 実施例 1

50 ccのガラスアンプルを乾燥・窒素置換した後、窒素気流下に十分に乾燥・精製したジメチルエーテル(以下DMEとする)10 cc、

$\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_3$ (以下MFAとする)

10ミリモル、及び $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ と

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ とを等モル混合して作った

$\text{LiZn}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 、2ミリ

モルを仕込み、 $40^{\circ}\text{C}$ で7日間重合を行なった。

メタノール・塩酸を少量添加して、重合を停止した後、300 ccのメタノールを投入し、ポリマーを収率74.1%で得た。

得られたポリマーの $^1\text{H-NMR}$ によるとモノ

実施例	開 始 剤	溶 媒	モノマー	収率(%)
3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$	DME	MFA	33.7
4	$\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$ ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnOCH}_3$ ) <sub>6</sub>	THF	MFA	35.5
5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	DME	MFA	49.9
6	"	トルエン	TFEFA	59.0
7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{NCCHCOOC}_2\text{H}_5)$	DME	MFA	84.0

比較例 1

重合開始剤を  $n\text{-BuLi}$  に変える以外は実施例 1 と同様の手法で重合を行なったが、ポリマーは得られなかった。

比較例 2

モノマーを  $\text{TFEFA}$  に変える以外は比較例 1 と同様の手法で重合を行なったが、ポリマーは得られなかった。

比較例 3

開始剤を  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  に変える以外は比較例 1 及び 2 と同様の手法で重合を行なったが、 $\text{MFA}$  及び  $\text{TFEFA}$  の何れからともポリマーは得られなかった。

(以 上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

